

Japanese Patent Application Laid-Open No. 43446/1973

(JP-48-43446A)

What is claimed is:

1. A flame-retardant polyacetal composition formed by allowing a nitrate with manganese, barium, strontium, calcium, or magnesium, or a mixture thereof to homogeneously coexist with an oxymethylene polymer which is moldable in a normal state.



(7,000円)



特 許 願 (3)

昭和 48 年 10 月 4 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

ポリアセタール組成物

2. 発明者

東京都大田区田園調布 3-22-17  
石 田 慎 一 (他 1 名)

3. 特許出願人

530-□□

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1  
(003)旭化成工業株式会社  
取締役社長 宮 崎 輝



4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) 願 書 本 1 通

前 上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記までお願いします。

〒100 東京都千代田区有楽町1-12  
旭化成工業株式会社 特許部

8C. 077168

方式 ③  
審査

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアセタール組成物

2. 特許請求の範囲

酸で成形可能なオキシメチレン重合体に、マンガン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウムの硫酸塩の一種または、それらの混合物を一様に共存せしめてなる耐燃性ポリアセタール組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明において対象となるポリオキシメチレンは実質的にオキシメチレン連鎖から成る高重合度ポリオキシメチレン、またはオキシメチレン共重合体であつて、これらは無水ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンなどをそれぞれ単独に、または前者の場合にはケタン、イソキサン酸など、後者の場合はエポキシド、またはジオキソランなどの共重合可能なモノマーとから製造した重合体または共重合体などである。

- 1 -

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-43446

④公開日 昭48.(1973) 6.23

②特願昭 46-77160

②出願日 昭46.(1971) 10.4

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6714 45

6660 40

25CDD11

25CDA261.3

このような重合体単独では熱安定性が不充分であるか、またはきわめて不充分であつて、加工性に欠けるために、従来種々の安定化方法が提案され、適用されてきた。たとえば末端水酸基のエステル化およびエーテル化などの化学処理により保護する方法である。またさらに種々の安定剤を添加し、熱可塑性の成型用樹脂として製造されている。

本発明は難燃性ポリアセタール組成物に関するが、一般にポリアセタールは大きい酸素元素分析値を有するために、ポリアセタール成型品は、ポリ塩化ビニル樹脂のときと比べてオレフィン樹脂に比較し、燃え易い性質を有している。

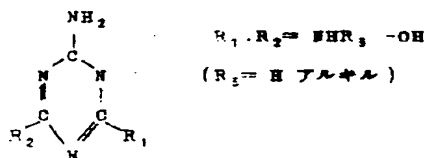
近年、ポリアセタール樹脂の難燃化に対する要望が高まっているが、難燃化の研究はその緒についた所であり、未開発の技術分野であるばかりでなく、ポリアセタールの性質から産業者間では逆行困難であるとされている。

しかしながら、ポリアセタール樹脂の難燃化に対する唯一の提案がUSP 3,463,793号明細に

- 3 -

よりなされている。

すなわち、U S P 3,483,793 号明細書はポリオキシメチレンに一般式



およびアミン、アンモニウム、または磷酸アミジンとの反応物なるメラミンの磷酸誘導体を添加することによるポリアセタールの熱硬化を開示している。

なる限ど、該提案によればポリアセタール樹脂の熱硬化には多少の効果が認められる。しかしながら、かかる磷酸誘導体はポリアセタール樹脂の成形加工温度すなわち、150℃をいし350℃ではポリアセタール樹脂の熱分解を惹起せしめる欠点を有している。一般にポリアセタール樹脂は熱安定性が良好でないために、なおさらこの欠点を重要視する必要がある。

- 3 -

マグネシウムである。これらは、ポリアセタール樹脂の熱硬化に有効かつポリアセタール樹脂の成形加工時、ポリアセタール樹脂を分解せしめることがない。

本発明の磷酸塩の熱硬化効果は全く予期に反した新規を発明である。

本発明における熱硬化に対し効果を示す磷酸塩の添加量は、0/ないし30重量%であり好ましくは0/ないし10重量%である。

本発明の対象となるポリアセタールは、重合度が500以上のホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーから合成されたポリオキシメチレン単独重合体、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーとの共重合体であつて、エーテル化、エステル化反応によつて末端基処理を施したポリオキシメチレン単独重合体または共重合体およびポリオキシメチレン共重合体の不安定部分を熱処理または加水分解処理によつて除去し、安定化したポリオキシメチレン共重合体などである。

本発明の化合物はポリアセタール中に配合され

- 3 -

一般に、有機高分子物質の熱硬化について種々の提案がある。

- 1) 分子中にヘロゲン原子を導入する
  - 2) ヘロゲン化合物を添加する
  - 3) 誘化合物を添加する
- などの方法がある。

しかしながら、これらの方法はポリアセタールの熱硬化に応用する場合、大量を添加する必要がある。また微量でもポリアセタール樹脂自体の分解を惹起せしめるために、全く採用できない技術である。

その理由は詳細には判明しないが、おそらく、該化合物から遊離するヘロゲン原子または遊離酸の作用によるものと推定される。

本発明者はかかる状況下で、ポリアセタール樹脂の熱硬化について鋭意研究を行ない、本発明を完成するに至つた。

本発明に使用される化合物は、以下に示す金属の磷酸塩で、たとえば磷酸バリウム、磷酸カルシウム、磷酸ストロンチウム、磷酸マンガン、磷酸

- 4 -

るが、その配合方法は任意であり、ポリアセタール製造の工程中に添加配合せしめることが出来る。この配合は粉体、溶液に溶解した溶液、乳化液などの任意の形態であつてよい。

本発明の目的を達成するためには、ポリアセタール樹脂、本発明に係わる化合物の他に各種安定剤、たとえば熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤または他の原料の共存は何ら支障とならない。

本発明について実施例を挙げ、具体的かつ詳細に説明をする。

なお実施例に示す試験データは、それぞれ次の測定方法により測定されている。

#### 1) 熱安定性の測定 (H A 5)

ポリオキシメチレン組成物の一定量を小皿ガラス試験管中に採取し、353℃、70分間、空気中にて熱処理を行ない、ポリマー残存率を熱安定性、H A 5として測定する。

#### 2) 熱縮性測定

##### (i) サンプル

サンプルは長さ3インチ、幅1/2インチ、厚さ

- 6 -

1/4インチと1/4インチの両方。厚さ毎に3個のサンプル/組につき、3個のサンプルが各試験に供せられる。各厚さの1組は成型したまゝの状態で試験され、もう1組は70℃の恒温槽で7日間熱処理された後、室温で少なくとも4時間塩化カルシウム入りのデシケータ中で冷却された後に試験に供される。

#### (4) 試験装置

使用される試験装置はサーモスタットでコントロールされる恒温槽、塩化カルシウムの入ったデシケータ、直径3/4インチのチューブのベンゼンバーナー、クランプ付リングスタンド、ストップウォッチ、未処理脱脂綿。

#### (5) 試験方法

燃焼試験は無風の場所で行われなければならない。

試験サンプルはサンプルの下端がバーナーのチューブの先端上1/4インチの所にあるようにリングスタンドのクランプで長軸を垂直にして上端から支えられる。それからバーナーはサン

- 7 -

燃えてはならない。そうしてクランプの外側の部分のサンプルは試験で完全に燃えてはいけない。この規定は70℃、7日間熱処理の前後両方のサンプルに適用する。

#### 実施例 1-18

アジピン酸ジヒドラジド4.25部を強力な攪拌機を備えた300ccのシロフラスコ中に入れ、窒素気流中、200℃で加熱、溶解せしめる。次いで、尿素5.29部およびヘキサメチレンジアミン3.78部を加え、30分間で反応温度を170℃に降下せしめて、更に300分間、同温度170℃で加熱反応を行なわせた。反応混合物はアンモニアガスを発生しながら、無色半透明の粘稠液となる。

次に反応系を1mmHgの真空ラインに接続し、200℃で更に300分間、加熱反応を行わせて、無色半透明な外観を、および炭素54.13%、水素2.64%、窒素3.23%の元素分析値を有する結合体95部を得る。

実質的に無水のホルムアルデヒドから触媒を用いて重合せしめた後、無水酢酸を用いてアセチル

- 9 -

ブルから離して置かれ、火をつけられて背燃の高さを1/4インチになるように調節される。

試験火焔はサンプルの下端の中心に置かれて10秒間保たれる。それから火焔は引込められ、そうして、サンプルの燃えたは輝きの燃焼が試験火焔を離してから、30秒以内に止まるをれば止つた直後再び試験火焔を10秒間試料の下に置く。それから又火焔を引込めて燃えたは輝きの燃焼時間を記録する。

もし焔のついている分子またはしずくが、この試験で燃えている間サンプルから落ちるならば、分子またはしずくは試験サンプルの1フィート下に置かれた綿ファイバーの水平な層の上に落ちるようにしてなければならない。相当量の燃えている分子またはしずくは綿ファイバーを点火することが出来るものであると考えられる。

#### (6) 試験結果

垂直な試料の燃えたは輝き燃焼の時間は試験火焔をあてた後3個のサンプルの平均が23秒を

- 8 -

化したポリオキシメチレンジアセテート(極限粘度2.10、テトラエチルエタノール-アセトンフェノールの等量混合液中60℃にて測定)に上記ポリマー粉末を添加配合する。また同じポリオキシメチレンジアセテートに表1表に示すポリアント共重合体および表1表に記載した各種化合物を添加し、ブレンダー中でよく混合する。その粉末組成物を170℃に保つた小型ホットプレスにより、予圧30kg/cm<sup>2</sup>、1分、次に200kg/cm<sup>2</sup>で3分間プレスし、厚さ1/4インチのプレートを作り、熱安定性および燃焼性テストを行なう。をかいずれの配合にも1,3-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリ-ブチルフェノール)0.2重量多を含む。

#### 実施例 19-23

実質的に無水のトリオキサンとジオキソランを三氯化硼素を触媒に用いてメチルシクロヘキサン中で共重合を行なつた後、10部のトリブチルアンを含有するベンジルアルコールに、145℃で溶解、共重合体から不安定部分を除去した。このようにして得られたジオキソランの約3重量多を食

10 -

む、極限粘度1.85の共重合ポリオキシメタレンに  
実施例(1)のアジピン酸ジヒドライド、尿素、ヘキサ  
メタレンジアミン複合体を1.0重量部、2,2'-メ  
タレンビス(4-メチル-6-ターシャリ-ブチ  
ルフェノール)0.2重量部、および才2表の化合物  
を添加し、実施例(1)と同様にサンプルを調製し、  
熱安定性および燃焼性のテストを行なった才3表  
に示す。

実施例	添加安定剤名	難燃化剤	RA(%)	燃焼性
1	アジピン酸ジヒドライドと尿素 ヘキサメタレンジアミンとの反応 複合ポリマー(1.0部)		99.05	ゆるやかに燃え 火玉は落ちない
2	"	硝酸マンガン (0.5部)	99.00	20秒後 自己消火
3	"	硝酸バリウム (0.5部)	98.95	18秒後 自己消火
4	"	硝酸 ストロンチウム (0.5部)	99.20	15秒後 自己消火
5	"	硝酸カルシウム (0.5部)	98.80	25秒後 自己消火
6	"	硝酸亜鉛 (0.5部)	82.00	ゆるやかに燃え 火玉は落ちない
7	"	セリン (0.1部) イソブチル イソキサ イト(1.0部)	82.00	20秒後 自己消火

- 11 -

- 12 -

実施例	添加安定剤名	難燃化剤	RA(%)	燃焼性
8	ヘキサメタレンジアミン3.5部、ヘ キサメタレンジヒドライド3.7部、ア ジピン酸0.2部共重合体(1.0部) ジフェニルアミン(0.1部)		98.08	ゆるやかに燃え 火玉は落ちない
9	"	硝酸マンガン (0.5部)	98.00	18秒後 自己消火
10	"	硝酸バリウム (0.5部)	98.10	18秒後 自己消火
11	"	硝酸ストロンチウム (0.5部)	98.21	15秒後 自己消火
12	"	硝酸カルシウム (0.5部)	98.03	20秒後 自己消火
13	"	硝酸マグネシウム (0.5部)	98.07	20秒後 自己消火
14	"	硝酸亜鉛 (0.5部)	87.21	ゆるやかに燃え 火玉は落ちない
15	"	セリン(0.1部) イソブチル イソキサ イト(1.0部)	82.58	20秒後 自己消火

- 13 -

実施例	添加安定剤名	難燃化剤	RA(%)	燃焼性
16	アジピン酸ジヒドライドと尿素 ヘキサメタレンジアミンとの反応 複合ポリマー(1.0部)	硝酸バリウム (0.5部)	99.00	18秒後 自己消火
17	"	硝酸バリウム (0.5部)	98.72	15秒後 自己消火
18	"	硝酸バリウム (0.5部)	99.02	15秒後 自己消火

- 14 -

イヌヤサネ  
東京 板橋区蓮根 2-20-0  
フタダ ヒロミチ  
福田 広道

実施例	添加燃焼剤	RA(%)	燃焼性
19		99.26	ゆるやかに燃え 火玉は落ちない
20	硝酸マンガン(0.5%)	99.00	30秒後 自己消火
21	硝酸バリウム(0.5%)	99.29	31秒後 自己消火
22	硝酸カルシウム (0.5%)	99.08	30秒後 自己消火
23	硝酸ストロンチウム (0.5%)	99.21	18秒後 自己消火

出願人 旭化成工業株式会社